

УДК 544.46

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ЖЕЛЕЗА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ ЗОЛОТЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Е.В. Смоленцева, Н.Е. Богданчикова*, А.В. Симаков*,
А.Н. Пестряков, И.В. Тузовская, М. Авалос*, М. Фариас*, А. Диаз*

Томский политехнический университет

E-mail: Lena-smol@yandex.ru

*CCMC-UNAM, Apdo Postal 2681, Ensenada, B.C., Mexico

Изучено влияние модифицирующей добавки оксида железа и метода ее введения в цеолиты различных типов на электронные, физико-химические и каталитические свойства золота.

Много столетий золото из-за его инертности не привлекало к себе особого внимания и использовалось только как драгоценный металл для изготовления ювелирных украшений и в чеканке монет. Однако несколько лет назад М. Haruta и коллеги обнаружили необычайно высокую активность наночастиц золота в реакции низкотемпературного окисления СО [1]. Катализаторы на основе золота, нанесенные на оксиды различных металлов (Co_3O_4 , Fe_2O_3 , TiO_2 , и MgO), могут быть чрезвычайно активны во многих реакциях, таких как восстановление NO [2, 3], окисление и гидрирование углеводородов [4] и в ряде других промышленно важных процессов. Для получения активных золотых катализаторов необходим правильный выбор носителя или модификатора, метода синтеза катализаторов [5]; кроме того, золото должно быть высокодисперсным — размер частиц в интервале 2...6 нм [6].

Цеолиты в силу особенностей их строения являются превосходной матрицей для стабилизации малых частиц металлов, поскольку их размер может быть ограничен размером каналов в цеолитах. Это качество цеолитов с успехом использовалось для создания высокодисперсных частиц различных металлов (серебра [7–9], золота [10, 11]).

Экспериментальная часть

Для изучения электронного состояния золота был приготовлен ряд образцов с использованием протонного морденита (НМ) ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$) и HY-цеолита ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5$) в качестве носителей (компания Zeolyst, США). Модифицирующую добавку оксида железа (Fe_2O_3) в количестве 4 мас. % наносили методами ионного обмена и пропитки по влагоемкости из раствора соли $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (компания Sigma-Aldrich, 99,99%). Ионный обмен проводили 24 ч при 60 °С, после чего ионообменные с цеолитами образцы промывали дистиллированной водой и сушили при 60 °С, 1 ч. После ионного обмена или пропитки образцы прокаливали при 500 °С на воздухе в течение 4 ч с целью разложения нитратов до оксидов. Золото было нанесено на полученные носители ионным обменом из раствора комплекса $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$, который был приготовлен смешиванием компонентов: HAuCl_4 и NH_4OH при pH 7 [12].

Полученные образцы исследовались с помощью набора современных физико-химических методов анализа. Для идентификации различных состояний нанесенных металлов в модельных образцах был использован метод электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО). Регистрацию электронных спектров проводили на спектрометре Cary-300 Scan VARIAN с приставками диффузного отражения в области длин волн 200...850 нм. Представленные спектры являются результатом вычитания спектра модифицированного носителя из спектра образца, содержащего золото, в графической программе Origin 6.1.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) проводилась на спектрометре Riber-CAMECA MAC-3 system, оснащённом AlK_{α} источником рентгеновского излучения (1486,6 эВ). Характеристические пики золота были разложены на компоненты, используя функцию гауссиана, пользуясь стандартными процедурами в программах обработки спектров “Origin” и “Camac”. Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ) осуществлялось на системе AMI-M, Altamira. Для восстановления использовалась смесь 8,6 об. % H_2 в Ar. Газом-носителем в ТПВ-системе служил Ar. 0,15...0,2 г катализатора (невосстановленной формы, после ионного обмена) помещали в U-образный ячейку-реактор из пирекса. Скорость потока реакционной смеси составляла 30 мл/мин. Скорость разогрева печи от 20 до 550 °С составляла 20 град/мин. Морфология образцов и размер частиц золота детально изучались с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ТЕМ) JEOL-2010, оснащённого LaB_6 -катодом в качестве источника электронов. Средний размер частиц золота и их распределение по размерам вычисляли по данным электронной микроскопии.

Активность образцов в реакции полного окисления СО измеряли в проточном реакторе. Предварительно 0,1 г образца катализатора, помещенного в U-образный реактор из пирекса, тренировали в потоке кислорода (25 об. %) с He при скорости разогрева 5 град/мин от 20 до 500 °С. Образец выдерживали в этой смеси при 500 °С в течение 1 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры (20 °С), после чего газовую смесь заменяли на реакционную, содержащую 1 об. % СО и 1 об. % O_2 ,

остальное – He со скоростью подачи смеси 40 мл/мин. Концентрацию исходных реагентов и продуктов анализировали газохроматографическим методом на хроматографе SRI 8610C с TCD детектором и двумя колонками, заполненными молекулярными ситами и силикагелем для разделения O_2 , CO и CO_2 , соответственно. Каталитическую активность образцов характеризовали величиной конверсии CO при различных температурах.

Результаты и их обсуждение

Термопрограммированное восстановление водородом
Система $\text{Au}/\text{цеолит}$

Процедура ТПВ является очень информативной для анализа ионных состояний золота и модифицирующих добавок в исследованных образцах. На рис. 1, кривая 1, представлены зависимости ТПВ свежеприготовленных образцов $\text{Au}/\text{цеолит}$. Форма ТПВ-профиля для протонного морденита представлена острым симметричным пиком при 200 °C и ярко выраженным плечом при 220 °C.

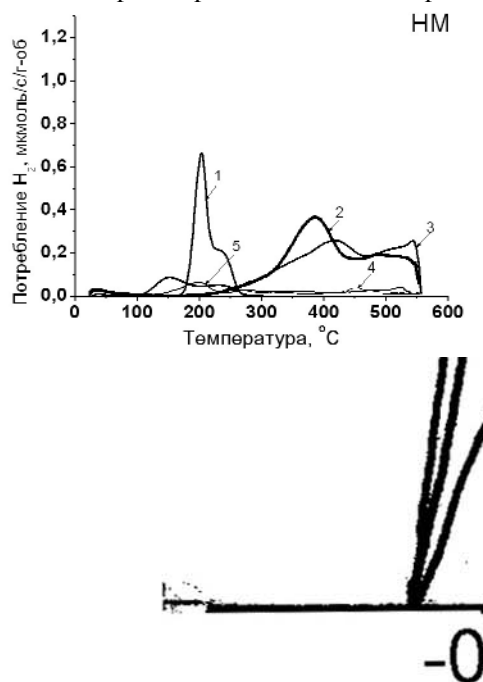


Рис. 1. Зависимости количества потребленного водорода от температуры для $\text{Au}/\text{Fe}/\text{цеолит}$ образцов, приготовленных методами пропитки по влаге (*imp*) и ионного обмена (*ion*): 1) $\text{Au}/\text{цеолит}$, 2) $\text{Fe-imp}/\text{цеолит}$, 3) $\text{Au}/\text{Fe-imp}/\text{цеолит}$, 4) $\text{Fe-ion}/\text{цеолит}$, 5) $\text{Au}/\text{Fe-ion}/\text{цеолит}$

Для HY -цеолита, в отличие от морденита, наблюдается один широкий пик при 228 °C и еле заметное плечо в высокотемпературной области. Это плечо может соответствовать восстановлению больших частиц золота на внешней поверхности цеолита, размер которых превышает характерный размер каналов цеолита: для больших частиц золота, как правило, характерны широкие пики и относительно высокие температуры восстановления.

Как показано в работах [13–15] температурный интервал восстановления золота для Au/Y образцов составляет 100...250 °C.

Результаты показали, что только часть золота 30...70 % была восстановлена в ходе ТПВ-эксперимента (табл. 1). Эти данные позволяют предположить, что во всех свежеприготовленных образцах $\text{Au}/\text{цеолит}$ золото находилось уже в частично восстановленной форме. Возможно, наночастицы золота могут образовываться уже на стадии приготовления образцов, т.е. в результате разложения золотого прекурсора в ходе ионного обмена с цеолитом.

Система $\text{Fe}/\text{цеолит}$

Восстановление железа (рис. 1, кривые 2 и 4) в исследованных образцах описывается широким пиком, начинающимся при температуре ~200 °C. Форма и температура ТПВ-профилей восстановления железа близка к описанным в литературе для Y -цеолитов [13, 15], где восстановление железа представлено широким пиком в интервале 290...600 °C. Незавершенность пиков восстановления железа с очевидностью свидетельствует о его частичном восстановлении в данных системах в исследованном температурном интервале (табл. 1).

Из представленных на рис. 1 данных видно, что положение максимумов и форма пиков восстановления железа существенно зависят от метода его нанесения на цеолит. В случае ионообменного метода (образец $\text{Fe-ion}/\text{HM}$) наблюдается пик малой интенсивности при 450 °C, тогда как для пропиточного образца ($\text{Fe-imp}/\text{HM}$) этот пик сдвигается в область более низких температур ~380 °C. Для Y -цеолитов профиль восстановления пропиточного образца (кривая 2) так же интенсивнее, чем профиль для образца, полученного ионным обменом (кривая 4), кроме того, он включает новую низкотемпературную компоненту в виде плеча при 320 °C помимо выраженного пика при 480 °C, присущего для обоих образцов.

Система $\text{Au}/\text{Fe}/\text{цеолит}$

Интерпретация ТПВ-профилей, содержащих и железо, и золото, более затруднительна. Наиболее значительные изменения наблюдаются в образцах, полученных на основе HY -цеолита. Восстановление $\text{Au}/\text{Fe}/\text{HY}$ начинается при более низких температурах, чем для Au/HY и Fe/HY , что может указывать на взаимодействие металлов между собой. В ТПВ-профилях образцов $\text{Au}/\text{Fe}/\text{HY}$ наблюдаются как высокотемпературные, так и низкотемпературные пики, характерные для образцов, содержащих только железо или только золото, соответственно. Интенсивность высокотемпературных пиков, относящихся к восстановлению железа, снижается в присутствии золота, но при этом возрастает интенсивность низкотемпературных. Кроме того, происходит и сдвиг максимумов низкотемпературных пиков в область более низкой температуры. Анализ количества потребленного водорода для низкотемпературных пиков $\text{Au}/\text{Fe}/\text{HY}$ показал, что оно пре-

вышает количество водорода, необходимое для полного восстановления катионов золота. Следовательно, в НУ-цеолите наряду с восстановлением золота при этих температурах происходит восстановление ионов железа, т.е. взаимодействие введенного золота с ионами железа приводит к появлению легко восстанавливаемых форм железа.

Поведение Au/Fe/HM несколько отличное. Для образца, полученного пропиткой, форма высокотемпературного пика при введении золота меняется, не изменяя существенно интегральную интенсивность. Однако значительные изменения наблюдаются в изменении формы низкотемпературного пика и его сдвиге в низкие температуры. Возможно, что и для этого образца изменение низкотемпературного пика обусловлено совместным восстановлением железа и золота, но надежных оснований утверждать это как в случае Y-цеолита нет, поскольку количество потребленного водорода при температуре ниже 250 °С, намного меньше, чем количество водорода, необходимое для полного восстановления катионов золота. Наличие золота в данных образцах практически не изменяет количество восстановленного железа (табл. 1). Для образца, полученного методом ионного обмена, интенсивности ТПВ-профилей очень низки, что не позволяет точно сказать о наличии взаимодействия железа и золота этим методом.

Проделанные эксперименты позволяют сделать вывод о взаимном влиянии металлов друг на друга, особенно в случае НУ-цеолита. Добавление железа облегчает восстановление золота, т.е. золото восстанавливается при более низких температурах независимо от метода нанесения железа (пропитка, ионный обмен). В свою очередь, введение золота ката-

лизирует восстановление железа, наблюдается совместное восстановление двух металлов.

Таблица 1. Характеристика окислительно-восстановительных свойств исследованных образцов

Образец	Содержание металла, мкмоль/г-образца		Потребление H ₂ , мкмоль H ₂ /г-образца*		Количество восстановленного металла, %	
	Au	Fe	Au ¹	Fe ²	Au ¹	Fe ²
Au/HM	125,1	—	68	—	36	—
Au/HY	34,5	—	36	—	69	—
Fe-imp/HM	—	770,0	—	181	—	16
Au/Fe-imp/HM	69,2	691,2	26	166	27	16
Fe-ion/HM	—	98,5	—	22	—	15
Au/Fe-ion/HM	31,5	96,7	12,1	23,8	26	16
Fe-imp/HY	—	732,3	—	540	—	49
Au/Fe-imp/HY	101,5	703,7	176	215	116	20
Fe-ion/HY	—	703,7	—	229	—	22
Au/Fe-ion/HY	113,7	732,3	101,4	219,8	59	20

Предполагается, что:

*восстановление золота происходит в температурном интервале <250 °С а восстановление железа – при >250 °С для биметаллических систем.

¹Au(III) восстанавливается до Au⁰: 2Au³⁺+3H₂=2Au⁰+6H⁺

²Fe(III) восстанавливается до Fe⁰: 2Fe³⁺+3H₂=2Fe⁰+6H⁺

Электронная спектроскопия диффузного отражения

В спектрах ЭСДО систем Au/Fe/цеолит после вычитания спектра соответствующего носителя можно видеть появление нескольких типов полос поглощения (рис. 2). Так, для системы Au/Fe/HM, при введении добавки железа методом пропитки по влагоемкости, наблюдаются максимумы поглощения в области 380 и 550 нм.

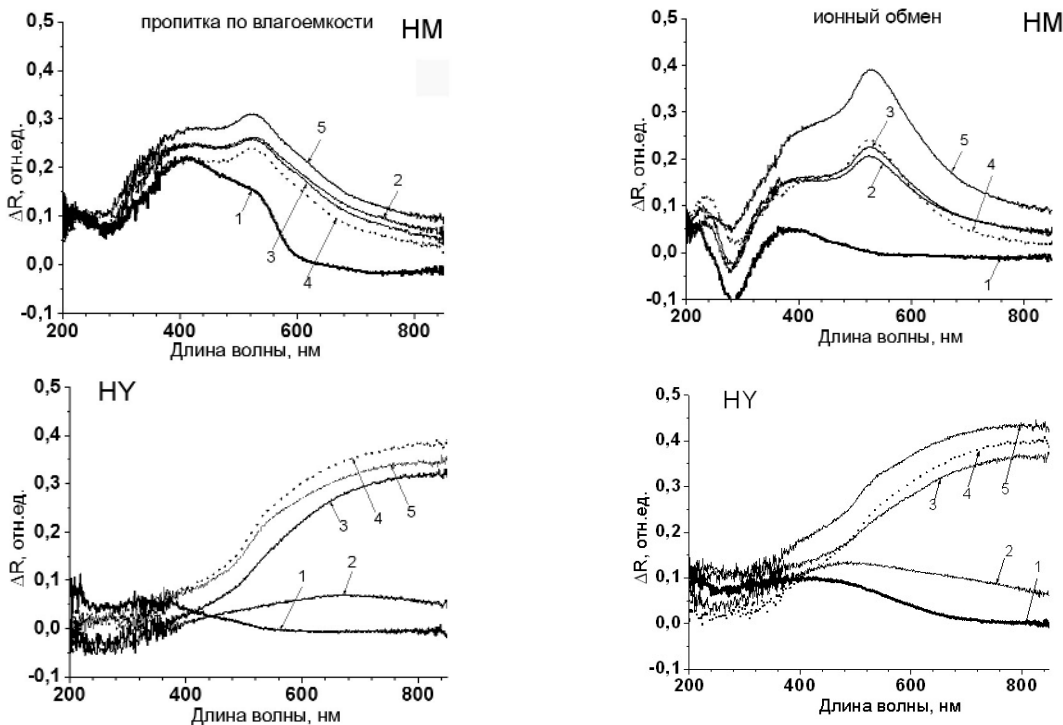


Рис. 2. Разностные спектры ЭСДО для систем: 1) Au/Fe/цеолит свежеприготовленных; прокаленных при температурах: 2) 100, 3) 200, 4) 300, 5) 500 °С

Полосы поглощения при 380 нм могут быть отнесены к кластерам золота $Au_n^{\delta+}$ ($n < 10$, наиболее вероятно 8) по аналогии с серебром в цеолитах, согласно [16, 17]. Полосу при 550 нм приписывают оптическому поглощению возбужденных светом коллективных осциллирующих электронов проводимости — плазменный резонанс золотых металлических частиц [18, 19]. Увеличение температуры прокалики приводит к увеличению относительной интенсивности спектра в области 550 нм и преобразованию ярковыраженного пика при 380 нм в плечо с таким же максимумом. Подобные оптические проявления можно наблюдать и для образца Au/Fe/HM при введении железа методом ионного обмена.

Спектры очень малой интенсивности были зарегистрированы для систем, нанесенных на HY-цеолит. Увеличение температуры прокалики приводит к увеличению доли наночастиц золота независимо от способа введения железа, а часть спектра в УФ области мало изменяется. Полоса плазменного резонанса для Au/Fe/HY образца довольно широкая, и положение максимума определить затруднительно. Это может свидетельствовать о том, что в данных системах были получены более мелкие наночастицы золота по сравнению с Au/Fe/HM, что подтверждают данные электронной микроскопии.

РФЭ спектроскопия

Исследование образцов методом РФЭС позволило выявить различные электронные состояния золота в зависимости от способа введения железа.

На рис. 3 представлены спектры РФЭС золота для $4f_{7/2}$ -уровня свежеприготовленного образца Au/Fe/HY при введении добавки железа методом пропитки и ионного обмена. При разложении спектра Au/Fe-imp/HY на составляющие были получены три пары пиков. Пик Au $4f_{7/2}$ при 84,3 эВ соответствует металлическому золоту, но он имеет сильный сдвиг в область высоких энергий, по сравнению со стандартным спектром металлического золота (83,8 эВ). Пики при 87,2 и 90,1 эВ могут быть отнесены Au^{3+} [20], аналогичные данные были получены J.-N. Lin и коллегами [21]. Они исследовали Au/Y катализаторы и для Au^{3+} наблюдали два различных состояния золота $Au(OH)_2^+$ и димер золота Au_2O_3 . Разложение спектра Au/Fe-ion/HY на составляющие позволило получить две пары пиков (рис. 3). Пики при 84,0 и 87,7 эВ принадлежат Au^0 и Au^{3+} , соответственно, причем металлическая составляющая для свежеприготовленного образца является преобладающей.

Изменение энергии связи на 0,3 эВ в исследованных образцах может быть связано с существованием малых золотых кластеров в каналах цеолита в образце Au/Fe-imp/HY, т.к. кластеры золота диаметром < 2 нм показывают более высокие энергии, чем металлическое золото; подобное изменение наблюдали в [21]. Однако этот сдвиг может быть

вызван наличием катионов Au^+ , дающих вклад в пик. Возможно, такое изменение в составляющих золота можно объяснить различиями в методе нанесения модифицирующей добавки.

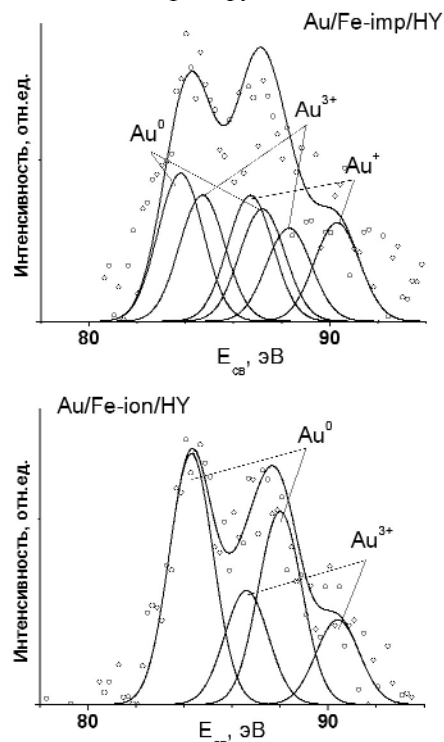


Рис. 3. Спектры РФЭС образцов Au/Fe/HY

Электронная микроскопия и распределение частиц по размерам

На рис. 4 представлены диаграммы распределения частиц золота по размерам для свежеприготовленных и прокаленных образцов в зависимости от типа цеолита. Распределение частиц характеризуется довольно широким интервалом. Увеличение температуры прокалики приводит к увеличению среднего размера наночастиц золота.

На рис. 5 представлены диаграммы распределения частиц золота по размерам при введении модифицирующей добавки оксида железа к образцам Au/Fe/цеолит методом пропитки по влагоемкости и последующей прокалке образцов при 500 °С. Результаты показывают, что для биметаллических систем, нанесенных на HY-цеолит, средний размер наночастиц золота составил 7 нм, что значительно меньше, чем для монометаллических систем. В то время как для системы, нанесенной на протонный морденит, средний размер наночастиц золота составил 40 нм. Полученные данные позволяют сделать вывод, что введение модификатора железа препятствует агрегации наночастиц золота при прокалке, и что тип цеолита позволяет регулировать средний размер частиц золота.

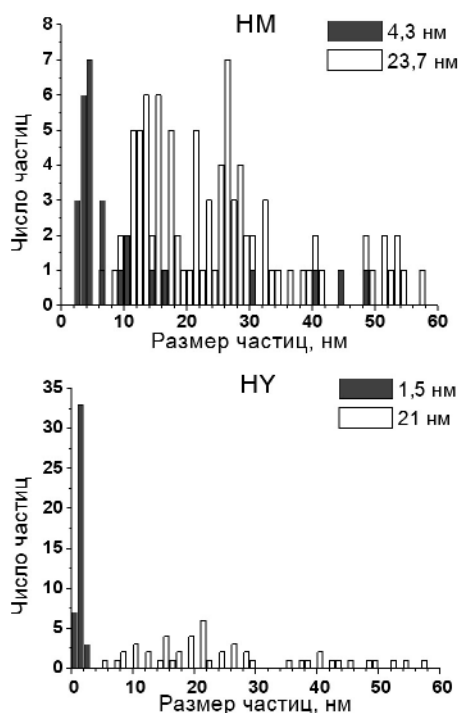


Рис. 4. Диаграмма распределения частиц золота по размерам для Au/цеолит образцов: свежеприготовленных – серая гистограмма и прокаленных при 500 °C 1 ч – белая гистограмма

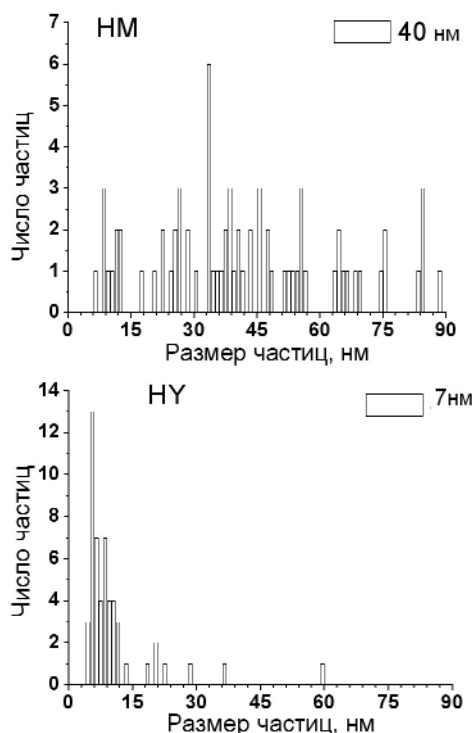


Рис. 5. Диаграмма распределения частиц золота по размерам для Au/Fe/цеолит образцов, прокаленных при 500 °C 1 ч при нанесении железа методом пропитки по влажности

Окисление CO

Динамика изменения конверсии CO от температуры для Au/цеолит, Fe-imp/цеолит и Au/Fe-imp/цеолит катализаторов, прокаленных при 500 °C, представлена на рис. 6. В целом, монометаллические системы Au/цеолит, Fe-imp/цеолит показали меньшую активность, чем биметаллические. Кроме того, в случае Au/HY и Fe-imp/HY катализаторов можно наблюдать снижение активности на нисходящей ветви, т.е. при понижении температуры.

Для биметаллических систем наблюдается существенное увеличение каталитической активности на ниспадающей ветви зависимости конверсии CO от температуры, причем для Au/Fe-imp/HY активность становится практически независимой от температуры в диапазоне 200...100 °C. Возможной причиной активации этих образцов в реакции окисления CO может быть, существенная активация золота и железа к восстановлению в результате их взаимодействия, как было показано методом ТПВ.

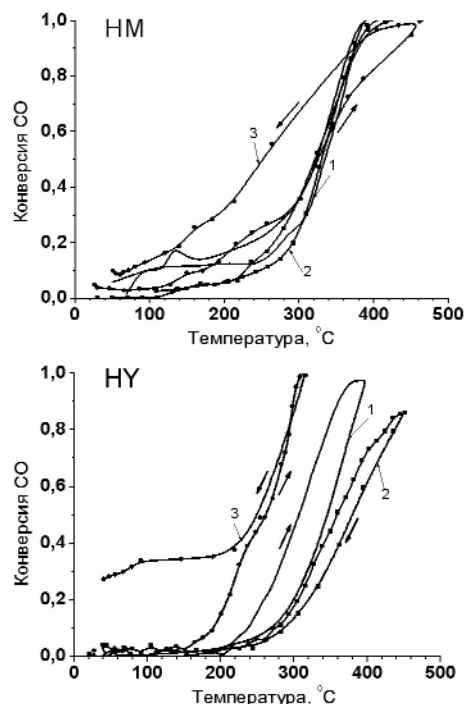


Рис. 6. Конверсия CO Au/Fe/цеолит катализаторов: 1) Au/цеолит, 2) Fe-imp/цеолит, 3) Au/Fe-imp/цеолит

Заключение

1. Взаимное влияние золота и железа наблюдалось для образцов, нанесенных на HY-цеолит, согласно проведенному эксперименту ТПВ. Результаты показали, что в биметаллических системах заметно облегчается восстановление как золота, так и железа.

2. Данные методов термо-программированного восстановления, электронной спектроскопии диффузного отражения и рентгеновской фото-электронной спектроскопии выявили наличие частиц металлического золота во всех исследованных образцах непосредственно после ионного обмена золота. Возможно, это связано с тем, что частицы золота образуются уже на стадии приготовления образцов, т.е. в результате разложения золотого прекурсора в ходе ионного обмена.
3. Установлено, что введение модифицирующей добавки оксида железа препятствует агрегации наночастиц золота при прокалке образцов и тип цеолита позволяет регулировать средний размер частиц.
4. Каталитическая активность образцов в реакции окисления СО, нанесенных на НУ-цеолит, превышала активность образцов, нанесенных на морденит. Сложный характер изменений каталитической активности от температуры в ходе эксперимента свидетельствует о формировании активной поверхности золотосодержащих катализаторов в процессе реакции.

Авторы выражают особую благодарность за помощь в проведении эксперимента E. Flores, I. Gradilla, F. Ruis, E. Aparicio, H. Tiznado, J. Peralta, M. Sainz, P. Casillas.

Работа проводилась при поддержке проектов по международному сотрудничеству (грант CONACYT No31366-U и PAPIIT-UNAM IN 109003) Эснада, Мексика и гранта ур. 05.01.413 программы «Университеты России» и гранта ТПУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haruta M., Yamada N., Kobayashi T., Iijima S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide // J. Catal. – 1989. – V. 115. – P. 301–309.
2. Kang M.C., Lee J.H., Chu-Kang A., Kang H.H. CO oxidation over Pt/CoO_x/SiO₂ catalysts: a study using temporal analysis of products // Stud. Surf. Sci. Catal. A. – 1996. – V. 101. – № 2. – P. 701–707.
3. Ueda A., Oshima T., Haruta M. Reduction of nitrogen monoxide with propene in the presence of oxygen and moisture over gold supported on metal oxides // Appl. Catal. B. – 1997. – V. 12. – № 1–2. – P. 81–93.
4. Sanchez R.M.T., Ueda A., Tanaka K., Haruta M. Selective oxidation of CO in hydrogen over gold supported on manganese oxide // J. Catal. – 1997. – V. 168. – № 1. – P. 125–127.
5. Lin J.-N., Wan B.-Z. Effects of preparation conditions on gold/Y-type zeolite for CO oxidation // Appl. Catal. B. – 2002. – V. 125. – P. 1–13.
6. Bond G.C., Thompson D.T. Catalysis by gold // Catal. Rev. Eng. Sci. – 1999. – V. 41. – P. 319–388.
7. Gellens L.R., Schoonheydt R.A. Reflectance spectroscopic study of Ag⁺, Ag⁰ and Ag clusters in zeolites of the Faujasite-type // Metal Microstruct. Zeolites. – Bremen, 1982. – P. 87–93.
8. Kellerman R., Texter J. Optical absorption of silver atoms and silver clusters in zeolite-Y // J. Phys. Chem. – 1979. – V. 70. – № 3. – P. 1562–1563.
9. Lai D., Li J., Huang P., Wang D. Ethanol oxidation to acetaldehyde over Ag-ZSM-5 zeolite // J. Nat. Gas. Chem. – 1994. – V. 3. – № 2. – P. 211–218.
10. Salama T.M., Ohnishi R., Ichikawa M. Studies of the selective reduction of nitric oxide by carbon monoxide in the presence and absence of hydrogen over Au/NaY catalysts // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1996. – V. 92. – № 2. – P. 301–306.
11. Mohamed M.M., Mekawy I. Electrical and chemical characteristic of nano-meter gold encapsulated in mesoporous and microporous channels and cages of ZSM-16 and Y-zeolite // J. Phys. Chem. Solid. – 2003. – V. 64. – P. 299–306.
12. Skibsted L.H., Bjerrum J. Studies of gold complex. I. Robustness, stability and acid dissociation of tetramminegold (III) ion // Acta. Chim. Scand. – 1974. – V. A28. – № 1–2. – P. 740–746.
13. Kang Y.M., Wan B.Z. Preparation of gold in Y-type zeolite for carbon monoxide oxidation // Appl. Catal. A: Gen. – 1995. – V. 128. – № 2. – P. 53–60.
14. Kang Y.-M., Wan B.-Z. Pretreatment effect of gold/iron zeolite-Y on carbon monoxide oxidation // Catal. Today. – 1995. – V. 26. – № 1–4. – P. 59–69.
15. Kang Y.M., Wan B.-Z. Gold and iron supported on Y-type zeolite for carbon monoxide oxidation // Catal. Today. – 1997. – V. 35. – № 1–4. – P. 379–392.
16. Bogdanchikova N.E., Dulin M.N., Davydov A.A., Anufrienko V.F. Diffuse reflectance electron spectroscopic study of silver clusters on SiO₂ // React. Kinet. Catal. Lett. – 1990. – V. 41. – № 1. – P. 73–78.
17. Bogdanchikova N., Petranovskii V., Fuentes S. Role of mordenite acid properties in silver cluster stabilization // Matr. Sci and Eng., A. – 2000. – V. 276. – № 2. – P. 236–242.
18. Feldheim D.L., Foss C.A. Metal Nanoparticles. Synthesis, Characterization and Applications. – N.Y.: Basel Marsel Dekker, Inc., 2002. – 118 p.
19. Mulvaey P. Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles // Langmuir. – 1995. – V. 12. – P. 788–800.
20. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Eden Prairie: Perkin-Elment. – Corporation Physical Electronics Division, 1992. – 186 p.
21. Lin J.-N., Chen J.H., Hsiao C.Y., Kang Y.M., Wan B.-Z. Gold supported on surface acidity modified Y-type and iron/Y-type zeolite for CO-oxidation // Appl. Catal. B. – 2002. – V. 36. – № 3–4. – P. 19–29.